

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/084611 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 6/083

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002196

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2005 (02.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04004852.2 2. März 2004 (02.03.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ERNST MÜHLBAUER GMBH & CO. KG [DE/DE]; Koogstraat 4, 25870 Norderfriedrichskoog (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEFFGEN, Stephan [DE/DE]; Boltens Allee 2, 22459 Hamburg (DE). HAUSER, Karsten [DE/DE]; Grandweg 60b, 22529 Hamburg (DE). SEBALD, Monika [DE/DE]; Lesumstoteler Strasse 64, 27721 Ritterhude (DE). HARTWIG, Andreas [DE/DE]; Beekstrasse 10d, 27721 Ritterhude (DE).

(74) Anwalt: GLAWE, DELFS, MOLL; Rothenbaumchaussee 58, 20148 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FILLED POLYMERISABLE DENTAL MATERIAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: GEFÜLLTES, POLYMERISIERBARES DENTALMATERIAL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a filled polymerisable dental material comprising, in an organic binding agent, a partially aggregated nanometric filler and another inorganic and/or organic filler. The invention has the advantages of nanometric fillers in dental materials, based on economical aggregated fillers such as silicon dioxide obtained by pyrolysis.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein gefülltes und polymerisierbares Dentalmaterial, das in einem organischen Bindemittel einen teilaggregierten nanoskaligen Füllstoff sowie einen weiteren anorganischen und/oder organischen Füllstoff aufweist. Die Erfindung erreicht die Vorteile nanoskaliger Füllstoffe in Dentalmaterialien ausgehend von kostengünstigen aggregierten/agglomerierten Füllstoffen wie beispielsweise flammpyrolytisch gewonnenem Siliziumdioxid.



WO 2005/084611 A1



LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

10 **Gefülltes, polymerisierbares Dentalmaterial und Verfahren
zu dessen Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein gefülltes und polymerisierbares
15 Dentalmaterial sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Für die prothetische, konservierende und präventive Zahn-
heilkunde werden verschiedene Dentalmaterialien verwendet.
Dazu gehören auch sogenannte Komposite, die ein oder mehre-
20 re Füllmaterialien in einer Harzmatrix aufweisen. Die Füll-
stoffe verleihen den Dentalmaterialien die gewünschten me-
chanischen Eigenschaften, dazu gehören die Rheologie in der
Verarbeitungsphase und mechanische Eigenschaften wie Härte
oder Abriebfestigkeit im ausgehärteten Zustand. Es ist be-
25 reits vorgeschlagen worden (WO-A-020 92 022), die mechani-
schen Eigenschaften von Dentalmaterialien durch Zusatz von
nanoskaligen Füllstoffen zu verbessern. Die in der genann-
ten Schrift offenbarten Nanofüllstoffe werden durch ein
sehr aufwendiges Plasmafackelverfahren (PVS) hergestellt.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ge-
füllte und polymerisierbare Dentalmaterialien sowie ein
Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen, wobei die Den-
talmaterialien kostengünstig hergestellt werden können und
35 gute mechanische Eigenschaften wie beispielsweise Druckfes-
tigkeit und Abriebfestigkeit aufweisen.

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein gefülltes und
polymerisierbares Dentalmaterial, das enthält:

- a) ein organisches Bindemittel,
- b) einen nanoskaligen Füllstoff, der folgende Merkmale aufweist:
- mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% der Nanopartikel weisen einen Teilchendurchmesser von kleiner 200 nm, vorzugsweise weniger als 150 bzw. 100 nm, auf,
 - mindestens 20 Partikelzahl-%, bevorzugt mindestens 30 Partikelzahl-%, bevorzugt mindestens 40 Partikelzahl-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Partikelzahl-% der Nanopartikel sind aggregierte Teilchen,
- c) wenigstens einen anorganischen und/oder organischen Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem gemahlenden Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,2 µm und 50 µm und einem sphärischen Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,1 µm und 50 µm.
- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines solchen Dentalmaterials weist folgende Schritte auf:
- a) zur Verfügung stellen von:
- a1) einem organischem Bindemittel,
 - a2) einem wenigstens teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff,

- a3) einem Mittel zur organischen Oberflächenmodifikation des organischen Füllstoffs a2),
- a4) wenigstens einem anorganischen und/oder organischen Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem gemahlenden Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,2 μm und 50 μm und einem sphärischen Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,1 μm und 50 μm ;
- b) Durchführung einer organischen Oberflächenmodifikation des Füllstoffs a2) mit dem Mittel a3);
- c) Einarbeiten des oberflächenmodifizierten nanoskaligen Füllstoffs in das organische Bindemittel bis wenigstens 50 %, vorzugsweise wenigstens 60 %, weiter vorzugsweise wenigstens 80 % des nanoskaligen Füllstoffs einen Teilchendurchmesser von weniger als 200 nm, vorzugsweise weniger als 150 bzw. 100 nm, aufweisen;
- d) Einarbeiten des Füllstoffs a4) in das organische Bindemittel;
- wobei die Schritte c) und d) in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig durchgeführt werden können und wobei Schritt b) vor oder gleichzeitig mit den Schritten c) und/oder d) durchgeführt wird.
- Kern der Erfindung ist Kombination eines in Merkmal b) des Anspruchs 1 näher definierten kostengünstig gewinnbaren nanoskaligen Füllstoffs mit einem weiteren, in Merkmal c) des Anspruchs 1 näher definierten (Mikro)Füllstoff. Nanopartikel können durch den Sol-Gel-Prozess hergestellt werden.

Bei diesem Verfahren werden Alkoxysilane hydrolisiert und die gebildeten Silanole kondensieren verhältnismäßig langsam zu Nanopartikeln. Es entstehen im Wesentlichen lediglich sogenannte Primärpartikel mit sehr einheitlicher Größenverteilung. Das Verfahren ist sehr teuer, da die Partikel vollständig aus Silanen hergestellt werden müssen.

Die flammpyrolytische Herstellung von Kieselsäure ist ebenfalls bekannt. Es können dabei ebenfalls Primärpartikel im Nanobereich entstehen. Unter den Reaktionsbedingungen der Flammenpyrolyse entstehen aus den Primärpartikeln jedoch zu einem großen Teil sogenannte Agglomerate oder Aggregate. Der Begriff Aggregate bezeichnet Teilchen, bei denen zwei oder mehr Primärteilchen über starke Bindungen wie bspw. Sinterbrücken miteinander assoziiert sind. Agglomerate sind Teilchen, bei denen zwei oder mehr Primärteilchen und/oder Aggregate über verhältnismäßig schwache Bindungen wie z. B. Wasserstoffbrücken oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen miteinander assoziiert sind. In der Regel sind in Aggregaten die Primärteilchen flächig miteinander verbunden, in Agglomeraten bestehen in der Regel eher punktförmige Verbindungen, d. h. die Berührungsflächen sind vergleichsweise klein.

Die aus den Primärteilchen gebildeten Aggregate und/oder Agglomerate sind deutlich größer als die Primärteilchen, so dass das Fließverhalten einer organischen Matrix mit solchen Füllstoffen erheblich beeinflusst bzw. verschlechtert wird.

30

Die Erfindung hat nun erkannt, dass man ausgehend von Füllstoffen, bei denen nanoskalige Primärpartikel agglomeriert und/oder aggregiert sind, dennoch zu einem Dentalmaterial mit guten mechanischen Eigenschaften kommen kann. Vorzugsweise werden diese aggregierten bzw. agglomerierten Füll-

35

stoffe zunächst organisch oberflächenmodifiziert und anschließend in das organische Bindemittel einarbeitet, wobei durch das Einarbeiten Agglomerate und Aggregate soweit zerstört werden, dass mindestens 50 Gew.-% der Nanopartikel
5 einen Teilchendurchmesser von kleiner als 100 nm (bestimmt nach dem unten näher erläuterten Verfahren) aufweisen. Die Erfindung erlaubt somit die Verwendung kostengünstiger Ausgangsmaterialien für den nanoskaligen Füllstoff und erreicht dennoch, dass die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien, die durch nanoskalige Füllstoffe verliehenen vorteil-
10 haften Eigenschaften (insbesondere mechanischen Eigenschaften) aufweisen.

Erfindungsgemäß ist der nanoskalige Füllstoff gemäß Merkmal
15 b) noch teilaggregiert, d. h. eine im Anspruch näher definierte Mindestmenge der Nanopartikel sind aggregierte Teilchen, bei denen zwei oder mehr Primärteilchen und/oder Agglomerate durch starke Kräfte verbunden sind. Bei sehr kleinen Primärteilchen können auch die Aggregate noch einen
20 Teilchendurchmesser von kleiner als 100 nm aufweisen, häufig werden jedoch solche Aggregate die angegebene Grenze des Teilchendurchmessers von 100 nm überschreiten.

Die Erfindung hat somit erkannt, dass eine Teilaggregierung
25 der Primärpartikel des Nanofüllstoffes die vorteilhaften Eigenschaften eines nanoskaligen Füllstoffes nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt und dass auf die aufwendige Herstellung von lediglich aus Primärteilchen bestehenden Nanofüllstoffen (bspw. durch das Sol-Gel-Verfahren) verzichtet werden kann.
30

Füllstoffe wie beispielsweise flammenpyrolytisch gewonnenes Siliziumdioxid besitzen nanoskalige Primärpartikel, die sowohl durch starke Aggregatkräfte (insbesondere Sinterbin-
35 dungen) als auch schwache Agglomeratkräfte in größeren Ag-

- gregaten und/oder Agglomeraten zusammengehalten werden. Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass sich durch mechanisches Einarbeiten solcher Füllstoffe in ein organisches Bindemittel die Agglomeratbindungen
- 5 weitgehend und die Aggregatbindungen teilweise lösen, so dass nach dem Einarbeiten der Füllstoff die in Merkmal b) des Anspruchs definierten Parameter aufweist. Die organische Oberflächenmodifikation gemäß Merkmal b) des Anspruchs 16 bewirkt, dass eine erneute Agglomeration von Primärpartikeln bzw. Aggregaten/Agglomeraten nach dem Einarbeiten in
- 10 das organische Bindemittel unterbleibt. Bei dieser organischen Oberflächenmodifikation kann es sich insbesondere um eine unten näher erläuterte Silanisierung handeln. Vorzugsweise führt die organische Oberflächenmodifizierung Gruppen
- 15 auf die Oberfläche der nanoskaligen Füllstoffe ein, die mit dem organischen Bindemittel chemisch reagieren können oder eine hohe Affinität zu diesem organischen Bindemittel haben.
- 20 Das erfindungsgemäße Dentalmaterial enthält wenigstens einen weiteren Füllstoff gemäß Merkmal c) des Anspruchs 1. Es kann sich dabei um einen gemahlten Füllstoff oder um einen sphärischen Füllstoff (beispielsweise einen sphärischen Füllstoff wie in DE-PS-32 47 800 beschrieben) mit jeweils
- 25 näher definierten Korngrößen handeln. Sowohl sphärische als auch gemahlene Füllstoffe besitzen charakteristische Partikelformen, die sich von den teilaggregierten Nanopartikeln gemäß Merkmal b) deutlich unterscheiden. Nanoskalige Primärteilchen können eine ähnliche Partikelform wie sphärische Füllstoffe gemäß Merkmal c) aufweisen, unterscheiden
- 30 sich jedoch deutlich in der Partikelgröße.

Die Erfindung stellt ein Dentalmaterial zur Verfügung, das trotz kostengünstiger Herstellung gute mechanische Eigen-

35 schaften aufweist.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben. Die Ansprüche 2 bis 4 nennen bevorzugte Gewichtsanteile des organischen Bindemittels, nanoskaligen Füllstoffs bzw. des zusätzlichen Füllstoffs gemäß Merkmal c) des Anspruchs 1.

Die mittlere Primärteilchengröße des erfindungsgemäßen nanoskaligen Füllstoffs liegt zwischen 1 nm und 80 nm, bevorzugt zwischen 4 nm und 60 nm und besonders bevorzugt zwischen 6 nm und 50 nm. Der erfindungsgemäße nanoskalige Füllstoff weist eine BET-Oberfläche (gemäß DIN 66131 bzw. DIN ISO 9277) zwischen 15 m²/g und 600 m²/g, bevorzugt zwischen 30 m²/g und 500 m²/g und besonders bevorzugt zwischen 50 m²/g und 400 m²/g auf.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Füllstoffen handelt es sich bevorzugt um Metall-, Halbmetall- oder Mischmetalloxide, -Silikate, -Nitride, -Sulfate, -Titanate, -Zirkonate, -Stannate, -Wolframate oder um eine Mischung aus diesen Verbindungen. Zur Gruppe der Halbmetalle, deren Eigenschaften (vor allem Aussehen und elektrische Leitfähigkeit) zwischen denen der Metalle und der Nichtmetalle liegen, gehören Bor, Silizium, Germanium, Arsen, Antimon, Bismut, Selen, Tellur und Polonium (vgl. Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, 1990, S. 1711). Die Gruppe der Metalle ist im Periodensystem links von der Gruppe der Halbmetalle zu finden, d.h. dazu gehören die Hauptgruppenmetalle, Nebengruppenmetalle, Lanthanide und Actinide. Und unter dem Begriff Mischmetalloxid, -nitrid, usw. ist hier eine chemische Verbindung zu verstehen, in der mindestens zwei Metalle und/oder Halbmetalle zusammen mit dem entsprechenden Nichtmetallanion (Oxid, Nitrid, usw.) chemisch miteinander verbunden sind.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Füllstoffen handelt es sich besonders bevorzugt um Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Zinndioxid, Ceroxid, Aluminium-Silizium-Oxide, Silizium-Zink-Oxide, Silizium-Zirkon-Oxide, Eisenoxide und deren Mischungen mit Siliziumdioxid, Indiumoxide und deren Mischungen mit Siliziumdioxid und/oder Zinndioxid, Bornitrid, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Strontiumtitanat, Bariumtitanat, Natriumzirkonat, Kaliumzirkonat, Magnesiumzirkonat, Calciumzirkonat, Strontiumzirkonat, Bariumzirkonat, Natriumwolframat, Kaliumwolframat, Magnesiumwolframat, Calciumwolframat, Strontiumwolframat und/oder Bariumwolframat.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden diese nanoskaligen Füllstoffe dadurch erhalten, dass kommerziell erhältliche, aggregiert-agglomerierte Nanofüllstoffe (wie z. B. pyrogene Kieselsäuren) in einem organischen Lösungsmittel dispergiert und an der Oberfläche organisch modifiziert werden. Bei dieser organischen Modifikation werden funktionelle Gruppen auf die Oberfläche der Nanopartikel aufgebracht, die zum einen entweder kovalent oder adsorbativ an die Nanopartikel gebunden sind und die zum anderen mit dem organischen Bindemittel chemisch reagieren können oder eine hohe Affinität zu dem organischen Bindemittel haben. In den weiteren Schritten wird direkt die Dispersion der modifizierten Nanofüllstoffe in dem Lösungsmittel verwendet oder bevorzugt das Lösungsmittel abgezogen und dann das trockene Nanopulver in das organische Bindemittel eingearbeitet. Die organische Oberflächenmodifizierung kann auch direkt im organischen Bindemittel erfolgen.

Durch diese Verfahrensweise werden überraschenderweise die Agglomerate und teilweise Aggregate dauerhaft soweit zer-

kleinert, dass mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 60 % und besonders bevorzugt mindestens 80 % der Nanopartikel einen Teilchendurchmesser von kleiner 100 nm aufweisen. Es wird jedoch keine vollständige Deaggregation erreicht, d.
5 h. mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 %, bevorzugt mindestens 40 % und besonders bevorzugt mindestens 50 % der Nanopartikel sind aggregierte Teilchen.

Die organische Modifikation der Oberfläche der aggregiert-
10 agglomerierten Nanofüllstoffe erfolgt bevorzugt durch Behandeln mit einem Siloxan, Chlorsilan, Silazan, Titanat, Zirkonat, Wolframat oder mit einer organischen Säure (wie sie z. B. in US 6,387,981 beschrieben sind), einem organischen Säurechlorid oder -anhydrid. Die Siloxane, Chlorsilane,
15 Silazane, Titanate, Zirkonate und Wolframate haben besonders bevorzugt die allgemeinen Formeln $\text{Si}(\text{OR}')_n\text{R}_{4-n}$, $\text{SiCl}_n\text{R}_{4-n}$, $(\text{R}_m\text{R}''_{3-m}\text{Si})_2\text{NH}$, $\text{Ti}(\text{OR}')_n\text{R}_{4-n}$, $\text{Zr}(\text{OR}')_n\text{R}_{4-n}$ und $\text{W}(\text{OR}')_n\text{R}_{6-n}$, wobei m und n 1, 2 oder 3 ist; bevorzugt ist n = 3. Bei der über den Sauerstoff gebundenen Gruppe R' handelt es sich ebenso wie bei R'' um eine beliebige organi-
20 sche funktionelle Gruppe, bevorzugt um eine Alkylgruppe und besonders bevorzugt um eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropylgruppe. Die funktionelle Gruppe R ist eine beliebige organische Gruppe und direkt über ein Kohlenstoffatom
25 an das Silizium, Titan, Zirkon oder Wolfram gebunden. Wenn m oder n 1 oder 2 ist, können die Gruppen R gleich oder verschieden sein. R wird bevorzugt so ausgewählt, dass es eine oder mehrere funktionelle Gruppen besitzt, die mit dem organischen Bindemittel chemisch reagieren können oder eine
30 hohe Affinität zu dem organischen Bindemittel haben. Diese funktionellen Gruppen sind auch bei den ebenfalls zur organischen Oberflächenmodifikation einsetzbaren, oben aufgeführten organischen Säuren, Säurechloriden und -anhydriden enthalten. Es handelt sich bevorzugt um Acrylat-, Methacry-

lat-, Cyanacrylat-, Acrylamid-, Methacrylamid-, Vinyl-, Allyl-, Epoxid-, Oxetan-, Vinylether-, Amino-, Säure-, Säureester-, Säurechlorid-, Phosphat-, Phosphonat-, Phosphit-, Thiol-, Alkohol- und/oder Isocyanatgruppen. Die bei der organischen Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe gebildeten Nebenprodukte wie z. B. Alkohole, Salzsäure oder Ammoniak werden in den Folgeschritten bis auf mögliche Reste (Verunreinigungen) entfernt, d. h. sie sind in dem später hergestellten Dentalmaterial nicht mehr oder nur in geringen Mengen von $\leq 0,1$ Gew.-%, vorzugsweise $\leq 0,05$ Gew.-% enthalten.

Eine weitere vorteilhafte Option der Erfindung ist die organische Modifikation der Oberfläche der Nanofüllstoffe mit Farbstoffen. In diesem Fall beinhaltet die Gruppe R der zur Oberflächenmodifikation verwendeten Verbindung einen Farbstoff oder eine funktionelle Gruppe, die mit einem Farbstoff reagieren kann. Die Anbindung des Farbstoffs an die Oberfläche der Nanofüllstoffe kann sowohl über eine kovalente Bindung als auch über eine ionische Bindung erfolgen.

Bei dem Lösungsmittel, in dem die organische Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe durchgeführt wird, handelt es sich bevorzugt um ein polar aprotisches Lösungsmittel und besonders bevorzugt um Aceton, Butanon, Essigsäureethylester, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran oder Diisopropylether. Weiterhin ist die direkte organische Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe in dem zur Herstellung der Dentalmaterialien zu verwendendem organischen Bindemittel eine besonders bevorzugte Verfahrensweise. In diesem Fall ist das organische Bindemittel das zu verwendende Lösungsmittel. Zur Beschleunigung der organischen Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe kann eine Säure als Katalysator zugegeben werden. In jedem Fall müssen katalyti-

sche Mengen Wasser, bevorzugt zwischen 0,01 % und 5 %, anwesend sein, um die Modifikation durchzuführen. Dieses Wasser ist an den Oberflächen der als Ausgangssubstanz verwendeten aggregiert-agglomerierten Nanofüllstoffe oftmals bereits als Adsorbat vorhanden. Zur Unterstützung der Reaktion kann weiteres Wasser, z. B. auch in Form einer verdünnten Säure zugegeben werden.

Um den Zerfall der Agglomerate und Aggregate bei der organischen Oberflächenmodifikation in dem organischen Lösungsmittel zu beschleunigen, kann vor oder während der Modifizierung ein zusätzlicher Energieeintrag mit den üblichen Methoden erfolgen. Dies kann z. B. durch einen Hochgeschwindigkeitsrührer, einen Dissolver, eine Perlmühle oder einen Mischer erfolgen. Bei der Verwendung höherviskoser Lösungsmittel ist dies die bevorzugte Vorgehensweise, also besonders dann, wenn das organische Bindemittel direkt als Lösungsmittel verwendet wird. Wenn das organische Bindemittel nicht als Lösungsmittel verwendet wird, kann das zu verwendende organische Bindemittel direkt mit der Dispersion des organisch modifizierten Nanofüllstoffs in dem organischen Lösungsmittel gefüllt werden. In diesem Fall wird das Lösungsmittel nach der Herstellung der Mischung aus organischem Bindemittel und organisch modifiziertem Nanofüllstoff abgezogen oder erst bei der späteren Anwendung des nanogefüllten Dentalmaterials. Letzteres ist besonders bei lösemittelhaltigen Lacken auf der Basis der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien eine praktikable Vorgehensweise. Bevorzugt wird der organisch modifizierte Nanofüllstoff von dem Lösungsmittel befreit und als trockenes Pulver weiter verarbeitet. In diesem Fall wird dann das trockene organisch modifizierte Nanopulver zu dem organischen Bindemittel gegeben und unter mechanischem Energieeintrag eingearbeitet. Die Einarbeitung kann z. B. durch einen Hoch-

geschwindigkeitsrührer, einen Dissolver, eine Perlmühle, einen Walzenstuhl, einen Knetter oder einen Mischer erfolgen.

- 5 Bei der Verwendung höherviskoser Lösungsmittel und insbesondere bei der direkten Verwendung des organischen Bindemittels als Lösungsmittel kann es passieren, dass eventuelle Überschüsse und/oder nicht umgesetzte Teile der zur organischen Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe verwendeten Verbindung nicht aus der Dispersion entfernt werden können. In diesem Fall ist es die bevorzugte Vorgehensweise, dass diese eventuellen Überschüsse und/oder nicht umgesetzten Teile der zur organischen Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe verwendeten Verbindung durch Reaktion mit einem geeigneten Agens in Stoffe umgesetzt werden, die dann entweder aus der Dispersion entfernt werden oder aber in der Dispersion verbleiben können, wenn sie für den Menschen unbedenklich, d.h. nicht schädigend sind. Eine besonders bevorzugte Vorgehensweise ist die Verwendung von
- 10 Wasser als Agens, das mit eventuellen Überschüssen und/oder nicht umgesetzten Teilen der zur organischen Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe verwendeten Verbindung umgesetzt wird.
- 15
- 20
- 25 Als organisches Bindemittel wird eine Verbindung oder eine Mischung mehrerer Verbindungen eingesetzt, die radikalisch und/oder kationisch und/oder anionisch polymerisierbare Gruppen und/oder Gruppen, die eine Aushärtung über eine Kondensations- und/oder Additionsreaktion und/oder über eine
- 30 ne Säure-Base-Reaktion erlauben, enthält. Die Verbindungen bestehen aus einem Phospazen-basierten, Silizium-basierten oder organischen (Kohlenstoff-basierten) Grundgerüst und mindestens einer funktionellen Gruppe, die an dieses Grundgerüst gebunden ist und die eine über eine radikalische

und/oder kationische und/oder anionische Polymerisationsreaktion und/oder über eine Kondensations- und/oder Additionsreaktion und/oder über eine Säure-Base-Reaktion ablaufende Aushärtung erlaubt. Bei diesen funktionellen Gruppen

5 handelt es sich bevorzugt um Acrylat-, Methacrylat-, Cyanacrylat-, Acrylamid-, Methacrylamid-, Vinyl-, Allyl-, Epoxid-, Oxetan-, Vinylether-, Amino-, Säure-, Säureester-, Säurechlorid-, Phosphat-, Phosphonat-, Phosphit-, Thiol-, Alkohol- und/oder Isocyanatgruppen. Die Säure-, Säureester- und Säurechloridgruppen können z. B. von Carbonsäuren,

10 Phosphorsäuren, Phosphonsäuren oder Sulfonsäuren abgeleitet sein.

Das Grundgerüst kann linear, verzweigt, zyklisch, dendritisch und/oder hyperverzweigt („hyperbranched“) aufgebaut

15 sein. Beim Grundgerüst kann es sich um eine monomere, oligomere oder polymere Struktur handeln. Die chemische Struktur des Grundgerüsts ist aus aliphatischen, zyκλοaliphatischen, heterozyklischen, aromatischen und/oder heteroaromatischen Segmenten aufgebaut. Innerhalb der aliphatischen, zyκλοaliphatischen, heterozyklischen, aromatischen und/oder heteroaromatischen Segmente können eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten sein, z. B.

20

-O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR¹-, -PR¹-, -P(OR¹)-, -POR¹-, -PO(OR¹)-, -O-PO(OR¹)-O-, -CO-,

25 -CO₂-, O-CO-O-, -COS-, -CS₂-, -C=N-, -N=C=N-, -CO(NR¹)-, O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-NR²-, -SiR¹R²- und/oder -SiR¹R²-O-, wobei R¹ = H oder jedbeliebiger organische Rest, bevorzugt ein unsubstituierter oder substituierter

30 Alkyl- bzw. Aryl-Rest

R² = H oder jedbeliebiger organische Rest, bevorzugt ein unsubstituierter oder substituierter

Alkyl- bzw. Aryl-Rest; gleich oder verschieden von R¹.

Sind aliphatische Segmente im Grundgerüst enthalten, so sind diese bevorzugt von substituierten (z. B. halogenierten) und unsubstituierten Alkyl- und Alkenyl-Verbindungen, Ethern, Estern, Carbonaten, Urethanen, Polyethern, Polyester,
5 tern, Polycarbonaten und Polyurethanen abgeleitet.

Sind zyклоaliphatische Segmente im Grundgerüst enthalten, so sind diese bevorzugt von substituierten (z. B. halogenierten) und unsubstituierten Cycloalkanen (wie z. B. Cyclohexan und seine Derivate), Spiranen (wie z. B. Spiro
10 ro[3.3]heptan) und bi- und polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Decalin, Norbornan, Norcaran, Pinan, Adamantan, Twistan und Diamantan) abgeleitet.

15 Sind heterozyklische Segmente im Grundgerüst enthalten, so sind diese bevorzugt von substituierten (z. B. halogenierten) und unsubstituierten Cyclodextrinen, Morpholinen und Iminooxadiazindionen abgeleitet.

20 Sind aromatische Segmente im Grundgerüst enthalten, so sind diese bevorzugt von substituierten (z. B. halogenierten) und unsubstituierten Benzenen (wie z.B. Benzol, Toluol, Phenol, Anilin und Biphenyl) und kondensierten aromatischen Ringsystemen (wie z. B. Inden, Fluoren, Naphthalin, Ace-
25 naphthen, Anthracen, Phenanthren, Naphthacen, Pyren und Chrysen) abgeleitet.

Sind heteroaromatische Segmente im Grundgerüst enthalten, so sind diese bevorzugt von substituierten (z. B. halogenierten) und unsubstituierten Pyrrolen, Furanen, Thiophenen,
30 Indolen, Benzofuranen, Benzothiophenen, Dibenzofuranen, Dibenzothiophenen, Pyrazolen, Imidazolen, Pyridinen, Pyranen, Thiopyranen und Chinolinen abgeleitet.

Als organisches Bindemittel kann auch eine flüssigkristalline Verbindung oder eine Mischung mehrerer Verbindungen, von denen mindestens eine flüssigkristallin ist, eingesetzt werden, die radikalisch und/oder kationisch und/oder anionisch polymerisierbare Gruppen und/oder Gruppen, die eine Aushärtung über eine Kondensations- und/oder Additionsreaktion und/oder über eine Säure-Base-Reaktion erlauben, enthält.

10 Eine weitere bevorzugte Option ist die Verwendung einer fluoridionenfreisetzenden Verbindung oder einer Mischung mehrerer Verbindungen, von denen mindestens eine Fluoridionen freisetzen kann, als organisches Bindemittel, das zusätzlich radikalisch und/oder kationisch und/oder anionisch
15 polymerisierbare Gruppen und/oder Gruppen, die eine Aushärtung über eine Kondensations- und/oder Additionsreaktion und/oder über eine Säure-Base-Reaktion erlauben, enthält.

Als organische Bindemittel werden besonders bevorzugt Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Vinylether, Epoxide, Oxetane, Spiroorthocarbonate, Spiroorthoester, bicyklische Orthoester, bicyklische Monolactone, bicyklische Bis lactone, zyklische Carbonate, zyklische Acetale, Allylsulfide, Vinylzyklopropane, organische Phosphate, organische Phosponate, organische Phosphite oder eine Kombination aus diesen Verbindungen eingesetzt. Die Allgemeinheit nicht einschränkend sind nachfolgend einige Beispiele genannt:

Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n- oder i-Propyl(meth)acrylat, n-, i- oder tert.-
20 Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Phosphorsäureester von Hydroxyethyl(meth)acrylat bzw. Hydroxypropyl(meth)acrylat,

(Meth)acrylsäure, Malonsäure-mono-(meth)acrylatester, Bersteinsäure-mono-(meth)acrylatester, Maleinsäure-mono-(meth)acrylatester, Glycerin(meth)acrylat, Glycerin(meth)acrylatester, Glycerindi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylatester (wie z. B. Glycerindi(meth)acrylatsuccinat), 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellithsäure, Bis-4,6- bzw. Bis-2,5-(Meth)acryloyloxyethyltrimellithsäure, 2-((Alkylamino)-carbonyl)oxyethyl-(meth)acrylate, Allyl(meth)acrylat, Butandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Decandiol-di(meth)acrylat, Dodecandiol-di(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Glycerindi(meth)acrylat, Glycerolpropoxytri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, ethoxylierte und/oder propoxylierte Trimethylolpropantri(meth)acrylate, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxylierte und/oder propoxylierte Bisphenol-A-di(meth)acrylate, 2,2-Bis-4-(3-(meth)acryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenylpropan und davon abgeleitete Verbindungen, Chlor- und Bromphosphorsäureester des Bisphenol-A-glycidyl(meth)acrylats, Urethan(meth)acrylate (wie z. B. 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahehexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat), Polyesterurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polycarbonat(meth)acrylate, Polyamid(meth)acrylate, Polyimid(meth)acrylate, Phosphazen(meth)acrylate und Siloxan(meth)acrylate; Ethylvinylether, n- oder i-Propylvinylether, n-, i- oder tert.-Butylvinylether, Hexylvinylether, Octylvinylether, Cyclohexylvinylether, Cyclohexyl-3,4-epoxy-1-methylvinylether, Dimethanol-cyclohexyl-monovinylether, 1,4-Dimethanol-cyclohexyl-divinylether, Propandioldivinylether, Butandiol-

divinylether, Hexandioldivinylether, Octandioldivinylether, Decandioldivinylether, Ethylenglykoldivinylether, Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglykoldivinylether, Triethylenglykol-monovinylether-mono(meth)acrylsäureester, 5 Polyethylenglykoldivinylether, Tripropylenglykoldivinylether, Glycerintrivinylether, Pentaerythrittetravinylether, 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahehexadecan-1,16-dioxydivinylether, Bisphenol-A-divinylether, ethoxy- 10 lierte und/oder propoxylierte Bisphenol-A-divinylether, Polyestervinylether, Polycarbonatvinylether, Polyacrylatvinylether, Polyamidvinylether, Polyimidvinylether, Polyurethanvinylether, Phosphazenvinylether und Siloxanvinylether; Alkylglycidylether, Glycidol, Glycidyl(meth)acrylat, Dipentendioxid, 1,2-Epoxyhexadecan, Bis- 15 (3,4-epoxycyclohexyl)-adipat, Vinylcyclohexenoxide, Vinylcyclohexendioxide, Epoxycyclohexancarboxylate (wie z. B. 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexen-carboxylat), Butandioldiglycidylether, Hexandioldiglycidylether, Dodecandioldiglycidylether, Diglycidylether der Polyethylenglykole und der Polypropylenglykole, Diglycidylether von substituierten (z. B. halogenierten) und unsubstituierten Bisphenolen (wie z. B. Bisphenol-A, Bisphenol-C und Bisphenol-F), Resorcindiglycidylether, Trimetylolethantriglycidylether, 20 Trimetylolpropantriglycidylether, Polybutadienpolyepoxide, Polyesterepoxide, Polycarbonatepoxide, Polyacrylatepoxide, Polyamidepoxide, Polyimidepoxide, Polyurethanepoxide, Phosphazenepoxide und Siloxanepoxide; 3,3-disubstituierte Oxetane und Dioxetane (wie z.B. 3-Ethyl-3-(2-hydroxyethyl)-oxetan); (trans/trans)-2,3,8,9-Di(tetramethylen)-1,5,7,11-tetraoxaspira-[5.5]-undecan; 30 substituierte 1,3-Dioxolane (wie z. B. 2-Phenyl-4-methylen-1,3-dioxolan); difunktionelle 6-Methylen-1,4-dithiepane sowie die Umsetzungsprodukte von nukleophilen (Meth)acrylaten

wie z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Glycerin(meth)acrylatestern mit reaktiven Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Phosphinsäurederivaten wie z. B. P_2O_5 , $POCl_3$ oder PCl_3 .

5

Die erhaltenen Mischungen aus organischem Bindemittel und organisch modifiziertem Nanofüllstoff zeichnen sich durch eine hohe Transparenz und eine geringe Viskosität aus. Bei der Verwendung als Dentalmaterial sind sie allerdings nicht
10 für alle Anwendungen geeignet, da sie einen hohen Polymerisationsschrumpf und eine relativ geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Daher wird erfindungsgemäß wenigstens ein anorganischer und/oder organischer Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gemahlenen Füllstoffen mit ei-
15 ner mittleren Korngröße zwischen $0,2\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$ und sphärischen Füllstoffen mit einer mittleren Korngröße zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$ in die oben beschriebenen Mischungen homogen eingearbeitet. Dadurch wird ein Material erhalten, dass sich durch eine höhere Druckfestigkeit, einen geringeren
20 Polymerisationsschrumpf und eine verbesserte Abriebfestigkeit auszeichnet.

Diese erfindungsgemäßen Dentalmaterialien können unterschiedlichste Konsistenzen aufweisen; sie können z. B.
25 fließfähig als auch standfest, d. h. modellierbar sein. Zudem können sie verschiedenste rheologische Eigenschaften aufweisen; sie können z. B. thixotrop, dilatant oder strukturviskos sein. Eine hohe Transluzenz, d. h. eine geringe Opazität bei den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien ist
30 ebenfalls möglich.

Der oben beschriebene anorganische und/oder organische Füllstoff wird unter mechanischem Energieeintrag in die Mischung aus organischem Bindemittel und organisch modifi-

ziertem Nanofüllstoff eingearbeitet. Die Einarbeitung kann z. B. durch einen Hochgeschwindigkeitsrührer, einen Dissolver, eine Perlmühle, einen Walzenstuhl, einen Knetter oder einen Mischer erfolgen.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Oberflächenmodifikation des nanoskaligen Füllstoffs entweder vor oder zeitgleich mit dem Einarbeiten in das organische Bindemittel. Der weitere (sphärische und/oder gemahlene) Füllstoff kann vor, gleichzeitig mit oder nach dem nanoskaligen Füllstoff in das organische Bindemittel eingearbeitet werden.

Der anorganische und/oder organische Füllstoff kann ein nichtreaktiver Füllstoff, ein reaktiver Füllstoff oder eine Mischung aus diesen beiden Füllstoff-Typen sein. Unter einem reaktiven Füllstoff wird hier ein Füllstoff verstanden, der unter Zutritt von Wasser Ionen freisetzt und somit zu einer Aushärtung des Materials über eine Säure-Base-Reaktion führen kann. Diese reaktiven Füllstoffe werden z.B. zur Herstellung von Compomeren und Glasionomerkementen verwendet und sind z. B. in D.C. Smith, Biomaterials 19, S. 467-478 (1998) beschrieben.

Als anorganischer und/oder organischer Füllstoff werden bevorzugt Quarzpulver, Glaspulver, Glaskeramikpulver, Metalloxide, Metallhydroxide, gefüllte und/oder ungefüllte Splitterpolymerisate, gefüllte und/oder ungefüllte Perlpolymerisate, sphärische Füllstoffe wie z. B. in der DE-PS 3247800 beschrieben oder eine Mischung aus diesen Füllstoffen eingesetzt. Bei den Splitter- und Perlpolymerisaten handelt es sich um Homo- oder Copolymere der schon beschriebenen (als organisches Bindemittel verwendbaren) polymerisierbaren Verbindungen, wobei diese Homo- oder Copolymere mit den be-

schriebenen Nanofüllstoffen und/oder anorganischen Füllstoffen wie z. B. Quarzpulver, Glaspulver, Glaskeramikpulver, pyrogenen oder nass gefällten Kieselsäuren gefüllt sein können. Splitterpolymerisate werden durch Mahlung der
5 entsprechenden Polymerisationsprodukte erhalten.

Als anorganischer und/oder organischer Füllstoff werden besonders bevorzugt Bariumsilikatgläser, Strontiumsilikatgläser, Borataluminosilikatgläser, Phosphataluminosilikatgläser, Fluoroaluminosilikatgläser, Calciumsilikate, Zirkonsilikate, Natriumaluminiumsilikate, Schichtsilikate, Bentonite, Zeolithe einschließlich der Molekularsiebe, die Oxide sowie die Hydroxide der Alkali- und der Erdalkalimetalle, Apatit, gefüllte Splitterpolymerisate, sphärische Füllstoffe wie z. B. in der DE-PS 3247800 beschrieben oder eine Mischung aus diesen Füllstoffen eingesetzt.
10
15

Eine bevorzugte Variante ist die Verwendung eines anorganischen und/oder organischen Füllstoffs, bei dem durch organische Modifikation funktionelle Gruppen auf die Oberfläche des Füllstoffs aufgebracht werden, die mit dem organischen Bindemittel chemisch reagieren können oder eine hohe Affinität zu dem organischen Bindemittel haben. Bei diesen funktionellen Gruppen handelt sich bevorzugt um Acrylat-,
20 Methacrylat-, Cyanacrylat-, Acrylamid-, Methacrylamid-, Vinyl-, Allyl-, Epoxid-, Oxetan-, Vinylether-, Amino-, Säure-, Säureester-, Säurechlorid-, Phosphat-, Phosphonat-, Phosphit-, Thiol-, Alkohol- und/oder Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden diese Gruppen über die schon bei der Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe beschriebenen Verbindungen (Siloxane, Chlorsilane, Silazane, Titanate, Zirkonate, Wolframate, organische Säuren, organische Säurechloride oder -anhydride) eingeführt.
25
30

Eine besonders bevorzugte Variante ist die Verwendung eines anorganischen und/oder organischen Füllstoffs, der röntgenopak ist und in solchen Mengen in das erfindungsgemäße Dentalmaterial eingearbeitet wird, dass das erfindungsgemäße Dentalmaterial eine Röntgenopazität (gemäß ISO 4049-2000) bevorzugt ≥ 100 % Al und besonders bevorzugt ≥ 200 % Al aufweist.

Zur Einstellung der Viskosität des erfindungsgemäßen Dentalmaterials kann optional zusätzlich pyrogene oder nass gefällte Kieselsäure in das erfindungsgemäße Dentalmaterial eingearbeitet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial kann es sich sowohl um ein Ein-Komponenten-Material als auch um ein Mehr-Komponenten-Material handeln, wobei im letzteren Fall mindestens eine der Komponenten, bevorzugt alle Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung entsprechen. Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Kit zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Dentalmaterials, das Kit kann ein oder mehrere Komponenten enthalten. Bei dem Mehrkomponentenkit oder -system erfolgt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Dentalmaterials durch Anmischen der Komponenten im vorgegebenen Mischungsverhältnis und anschließendem Aushärten.

Zur Aushärtung des erfindungsgemäßen Dentalmaterials wird bevorzugt ein Initiator bzw. mehrere Initiatoren und optional ein Coinitiator bzw. mehrere Coinitiatoren in das erfindungsgemäße Dentalmaterial eingearbeitet. Dabei können Initiator bzw. Initiatoren und Coinitiator bzw. Coinitiatoren zusammen in einer Komponente und/oder getrennt in zwei oder mehreren Komponenten enthalten sein. Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann somit thermisch, chemisch, photo-

chemisch, d. h. durch Bestrahlung mit UV- und/oder sichtbarem Licht, und/oder durch Reaktion mit der Mund- und/oder Luftfeuchte ausgehärtet werden.

5 Die hier verwendbaren Initiatoren können z. B. Photoinitiatoren sein. Diese sind dadurch charakterisiert, dass sie durch Absorption von Licht im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm, bevorzugt von 350 nm bis 600 nm und besonders bevorzugt von 380 nm bis 500 nm und optional durch die
10 zusätzliche Reaktion mit einem oder mehreren Coinitiatoren die Aushärtung des Materials bewirken können. Bevorzugt werden hier Phosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale, Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone, Bisimidazole, Metallocene, Fluorone, α -Dicarbonylverbindungen, Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze, Phenylphosphoniumsalze oder eine Mischung aus diesen
15 Verbindungen eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoyl-phosphinoxid, Benzoin, Benzoinalkylether, Benzildi-
20 alkylketale, α -Hydroxy-acetophenon, Dialkoxyacetophenone, α -Aminoacetophenone, i-Propylthioxanthon, Campherchinon, Phenylpropandion, 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluoron, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat,
25 (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze, Triarylsulfoniumsalze oder eine Mischung aus diesen Verbindungen eingesetzt.

30

Als Coinitiatoren für eine photochemische Aushärtung werden bevorzugt tertiäre Amine, Borate, organische Phosphite, Diaryliodoniumverbindungen, Thioxanthone, Xanthene, Fluorene, Fluorone, α -Dicarbonylverbindungen, kondensierte Poly-
35 aromaten oder eine Mischung aus diesen Verbindungen einge-

setzt. Besonders bevorzugt werden N,N-Dimethyl-p-toluolidin, N,N-Dialkyl-alkyl-aniline, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, 2-Ethylhexyl-p-(dimethyl-amino)-benzoat, Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat oder eine Mischung aus diesen Verbindungen eingesetzt.

Als Initiatoren können auch sogenannte thermische Initiatoren eingesetzt werden, die durch die Aufnahme von thermischer Energie bei erhöhter Temperatur die Aushärtung des Materials bewirken können. Hierbei werden bevorzugt anorganische und/oder organische Peroxide, anorganische und/oder organische Hydroperoxide, α,α' -Azo-bis(isobutyroethylester), α,α' -Azo-bis(isobutyronitril), Benzpinakole oder eine Mischung aus diesen Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Diacylperoxide wie z. B. Benzoylperoxid oder Lauroylperoxid, Cumolhydroperoxid, Benzpinakol, 2,2'-Dimethylbenzpinakol oder eine Mischung aus diesen Verbindungen eingesetzt.

Für eine chemische Aushärtung bei Raumtemperatur wird i. a. ein Redoxinitiatorsystem verwendet, das aus einem bzw. mehreren Initiatoren und einem als Aktivator dienenden Coinitiator bzw. Coinitiatoren besteht. Aus Gründen der Lagerstabilität werden Initiator bzw. Initiatoren und Coinitiator bzw. Coinitiatoren in räumlich voneinander getrennten Teilen des erfindungsgemäßen Dentalmaterials eingearbeitet, d. h. es liegt ein mehrkomponentiges, bevorzugt ein zweikomponentiges Material vor. Als Initiator bzw. Initiatoren werden bevorzugt anorganische und/oder organische Peroxide, anorganische und/oder organische Hydroperoxide, Barbitursäurederivate, Malonylsulfamide, Protonensäuren, Lewis- oder Brønsted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, Carbeniumionen-Donatoren wie z. B. Methyltriflat oder Triethylperchlorat oder eine Mischung aus diesen Verbindungen und als Coinitiator bzw. als Coinitia-

toren bevorzugt tertiäre Amine, Schwermetallverbindungen, insbesondere Verbindungen der 8. und der 9. Gruppe des Periodensystems („Eisen- und Kupfergruppe“), Verbindungen mit ionogen gebundenen Halogenen oder Pseudohalogenen wie z. B. quartäre Ammoniumhalogenide, schwache Brønstedt-Säuren wie z. B. Alkohole und Wasser oder eine Mischung aus diesen Verbindungen eingesetzt.

In dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial kann auch jede denkbare Kombination der oben beschriebenen Initiatoren und Coinitiatoren enthalten sein. Ein Beispiel hierfür sind sogenannte dualhärtende Dentalmaterialien, die sowohl Photoinitiatoren und optional die entsprechenden Coinitiatoren für eine photochemische Aushärtung als auch Initiatoren und entsprechende Coinitiatoren für eine chemische Aushärtung bei Raumtemperatur enthalten.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann zur Einstellung bestimmter Eigenschaften zusätzlich sogenannte Additive bzw. Modifikatoren enthalten. Die Allgemeinheit nicht einschränkend sind nachfolgend einige Beispiele genannt: anorganische und/oder organische Farbpigmente bzw. Farbstoffe, Stabilisatoren (wie z. B. substituierte und unsubstituierte Hydroxyaromaten, Tinuvin, Terpinene, Phenothiazin, sogenannte HALS - Hindered Amine Light Stabilizers - und/oder Schwermetallfänger wie EDTA), Weichmacher (wie z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, ungesättigte Polyester, Phthalate, Adipate, Sebacate, Phosphorsäureester, Phosphonsäureester und/oder Zitronensäureester), ioneabgebende Substanzen, insbesondere solche die Fluoridionen freisetzen (wie z. B. Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Yttriumfluorid, Ytterbiumfluorid und/oder quartäre Ammoniumfluoride), bakterizide oder antibiotisch wirksame Substanzen (wie z. B. Chlorhexidin, Pyridiniumsalze, Penicilline, Tetracycline, Chloramphenicol, antibakterielle Makrolide

und/oder Polypeptid-Antibiotika) und/oder Lösungsmittel (wie z. B. Wasser, Aceton, Ethanol, i-Propanol, Butanon und/oder Essigsäureethylester).

- 5 Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde verwendet werden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien stellvertretend einige Anwendungsbeispiele genannt:
- 10 Zahnfüllungsmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Materialien für provisorische Kronen und Brücken, Zahnzemente, Adhäsive, Materialien für künstliche Zähne, Verblendmaterialien, Versiegelungsmaterialien und Dentallacke.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Zunächst werden verschiedene verwendete Mess- und Prüfverfahren erläutert, anschließend folgen die Beispiele und Vergleichsbeispiele.

I. Mess- und Prüfverfahren

20

1. Teilchengrößenbestimmung der nanoskaligen Füllstoffe

Die Teilchengrößenbestimmungen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (3D-PCS) durchgeführt. Die Methode erlaubt

25 die Bestimmung der Gewichtsanteile von Teilchengrößen im Bereich von 1 nm bis zu einigen Mikrometern. Die obere Grenze der Methode ist dadurch gegeben, dass größere Teilchen in der Messlösung sedimentieren und somit nicht erfasst werden können.

30

Alle Proben wurden als verdünnte Dispersionen in 2-Butanon untersucht, wobei ein Feststoffanteil von etwa 0,5 Gew-% eingestellt wurde. Diese Verdünnung wurde in erster Linie

gewählt, um Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen sicher auszuschließen.

2. TeilchengrößBestimmung der Mikrofüllstoffe

5

Die Partikelgrößenverteilung wird mittels der Laserdiffraktometrie (Typ: Coulter LS 130) erfasst. Es wird bei diesem Verfahren der Gewichtsanteil von Partikeln, die eine bestimmte Größe haben, bestimmt. Ein Charakteristikum ist der d_{50} -Wert, der angibt, dass die Hälfte (50 %) der Gesamtmasse der Teilchen diese Größe über- bzw. unterschreiten. Die Vermessung der Teilchen erfolgt in verdünnten, zumeist wässrigen Dispersionen.

3. Ermittlung des Partikelzahlanteils der Aggregate der nanoskaligen Füllstoffe

Die Dispersion aus Füllstoff und organischen Bindemittel wird mittels eines Elektronenmikroskops untersucht. Bei der Auswertung werden diejenigen Teilchen ausgezählt, bei denen Primärteilchen flächig aneinander gebunden (aggregiert) sind.

4. Polymerisationsschrumpf

Der Polymerisationsschrumpf wurde mit der sogenannten Auftriebsmethode bestimmt. Diese Methode arbeitet nach dem Prinzip der hydrostatischen Waage auf der Grundlage des Archimedischen Prinzips: Der Auftrieb, den ein Körper erfährt, ist gleich dem Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeitsmenge. Damit ist der Auftrieb gleich dem Gewichtsverlust, den er nach Eintauchen in eine Flüssigkeit erfährt.

In destilliertem Wasser bei 4°C ist der Auftrieb und damit der Gewichtsverlust direkt gleich dem Volumen des untersuchten Körpers.

- 5 Zur Messung des Polymerisationsschrumpfes, d. h. der Volumenabnahme, wurde in den vorliegenden Fällen die jeweils zu vermessende Probe an einem sehr dünnen Faden befestigt und fest mit der Waageschale einer elektronischen Analysewaage (Sartorius A200 S) verbunden. Es wurde das Trockengewicht
- 10 m_{Luft} gemessen. Dann wurde zusätzlich ein wassergefülltes Becherglas in die Waage eingebracht, in welches die Probe vollständig eintauchte. Es wurden die Masse der Probe m_1 sowie die Wassertemperatur und damit die Dichte des Wassers ρ_1 bestimmt. Die Probe wurde anschließend mit einer Espe
- 15 Elipar II Halogenlampe ausgehärtet (dreimal 40 Sekunden) und für 24 Stunden bei 23°C trocken gelagert. Die Masse der Probe m_2 (wiederum vollständig eingetaucht in Wasser) sowie die Wassertemperatur und damit die Dichte des Wassers ρ_2 wurden bestimmt.
- 20 Der Polymerisationsschrumpf ΔV wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta V [\%] = 100 [\Delta m_1 - (\rho_1 / \rho_2) \Delta m_2] / \Delta m_1$$

- 25 In der Gleichung sind: $\Delta m_1 = m_{\text{Luft}} - m_1$ und $\Delta m_2 = m_{\text{Luft}} - m_2$

5. Biegefestigkeit

- Mit Hilfe einer Form aus nicht rostendem Stahl wurden Probekörper mit den Abmessungen (40 ± 2) mm x $(2 \pm 0,1)$ mm x $(2 \pm 0,1)$ mm hergestellt (Aushärtung in einem Dentacolor XS-Lichtofen: 90 Sekunden je Seite). Die Probekörper wurden in destilliertem Wasser für 23 Stunden bei 40°C gelagert und dann für 1 Stunde bei 23°C gelagert. Anschließend wurde
- 30

mit Hilfe einer Universaltestmaschine von Zwick (Typ Z 010 / TN2A) die Biegefestigkeit gemäß ISO 4049-2000 gemessen:

- konstante Vorschubgeschwindigkeit: 0,8 mm / min
- 5 - Berechnung der Biegefestigkeit (BF) nach der folgenden Formel:

$$BF [MPa] = (3 F l) / (2 b h^2)$$

- 10 wobei F die maximale auf den Probekörper ausgeübte Kraft, in Newton;
- l der Abstand zwischen den Auflagern mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ mm, in Millimeter;
- 15 b die Breite des Probekörpers unmittelbar vor der Prüfung gemessen; in Millimeter;
- h die Höhe des Probekörpers unmittelbar vor der Prüfung gemessen; in Millimeter; ist.

20 6. Druckfestigkeit

Mit Hilfe einer Form aus nicht rostendem Stahl wurden zylindrische Probekörper mit einer Höhe von $4 \pm 0,02$ mm und einem Durchmesser von $2 \pm 0,01$ mm hergestellt (Aushärtung
25 mit einer Espe Elipar II Halogenlampe: 40 Sekunden je Seite). Die Probekörper wurden in destilliertem Wasser für 23 Stunden bei 40°C gelagert und dann für 1 Stunde bei 23°C gelagert. Anschließend wurde mit Hilfe einer Universaltestmaschine von Zwick (Typ Z 010 / TN2A) die Druckfestigkeit
30 gemessen:

- konstante Vorschubgeschwindigkeit: 1,0 mm / min
- Berechnung der Druckfestigkeit (DF) nach der folgenden Formel:

$$DF \text{ [MPa]} = F / (\pi r^2)$$

wobei F die maximale auf den Probekörper ausgeübte Kraft, in Newton;
5 r der Radius des Probekörpers; in Millimeter; ist.

7. Diametrale Zugfestigkeit

10 Mit Hilfe einer Form aus nicht rostendem Stahl wurden zylindrische Probekörper mit einer Höhe von $3 \pm 0,01$ mm und einem Durchmesser von $6 \pm 0,01$ mm hergestellt (Aushärtung in einem Dentacolor XS-Lichtofen: 90 Sekunden je Seite). Die Probekörper wurden in destilliertem Wasser für 23 Stunden bei 40°C gelagert und dann für 1 Stunde bei 23°C gelagert. Anschließend wurde mit Hilfe einer Universaltestmaschine von Zwick (Typ Z 010 / TN2A) die Diametrale Zugfestigkeit gemäß ADA-Spezifikation No. 27 von 1977 gemessen:
15 - konstante Vorschubgeschwindigkeit: 1,0 mm / min
20 - Berechnung der Diametralen Zugfestigkeit (DZ) nach der folgenden Formel:

$$DZ \text{ [MPa]} = 2 F / (\pi d h)$$

25 wobei F die maximale auf den Probekörper ausgeübte Kraft, in Newton;
d der Durchmesser des Probekörpers; in Millimeter;
h die Höhe des Probekörpers; in Millimeter; ist.

30

8. Barcolhärte

Mit Hilfe einer Form aus nicht rostendem Stahl wurden zylindrische Probekörper mit einer Höhe von $2,5 \pm 0,1$ mm und einem Durchmesser von $25 \pm 0,1$ mm hergestellt (Aushärtung in einem Dentacolor XS-Lichtofen: 180 Sekunden je Seite).

- 5 Anschließend wurde die Barcolhärte mit Hilfe eines Barber-Colman Impressors bestimmt. Dabei wurden jeweils mindestens 5 Werte verteilt auf dem Probekörper gemessen und der Mittelwert gebildet.

10 **9. Polymerisationstiefe**

- Die Polymerisationstiefe wurde gemäß ISO 4049-1988 bestimmt. Dabei wurde als Prüfkörperform ein Hohlzylinder mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 5 mm gewählt.
- 15 Die jeweilige Probe wurde für 20 Sekunden mit einer Kulzer Translux EC Halogenlampe belichtet.

10. Wasseraufnahme

- 20 Die Wasseraufnahme wurde gemäß ISO 4049-2000 bestimmt. Dabei wurde als Prüfkörperform ein Hohlzylinder aus Aluminium mit einer Höhe von $1,0 \pm 0,1$ mm und einem Innendurchmesser von $15 \pm 0,1$ mm gewählt. Die jeweilige Probe wurde 180 Sekunden je Seite in einem Dentacolor XS Lichtofen belichtet.

25

11. Abrasion

- Die Abrasion wurde mit der 1986 von DeGee entwickelten Methode der 3-Medien-Abrasion (vgl. A.J. DeGee *et al.*, J. Dent. Res. 65(5), 1986, S. 654-658) bestimmt.
- 30

Zur Herstellung der Probekörper wurde eine den Vertiefungen des Probenrades angepasste Form verwendet. Das Material wurde schichtweise (ca. 2 mm pro Schicht) in die Form ein-

gebracht und für jeweils 40 Sekunden mit einer Espe Tri-Light Halogenlampe ausgehärtet. Unmittelbar danach wurden die Proben noch für 90 Sekunden in einem Kuraray CS 110 Lichtofen nachgehärtet. Die verschiedenen Werkstoffproben
5 wurden in zufälliger Anordnung auf das Probenrad der 3-Medien-Abrasions-Maschine aufgeklebt. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Rundung und Oberfläche wurde das Probenrad im Nassschleifverfahren (1000 Grid) plangeschliffen. Die Lagerung erfolgte unmittelbar nach der Herstellung für
10 mindestens zwei Wochen bei 37°C in destilliertem Wasser.

Alle Materialien wurden vier mal 50.000 Zyklen in der 3-Medien-Abrasions-Maschine entsprechend der beschriebenen Vorgehensweise belastet (*Krämer 1997*). Die profilometrische
15 Vermessung der Abrasionskörper erfolgte mittels eines computer-gesteuerten Perthometers C5D (Fa. Perthen, Göttingen). Die somit erhaltenen 3-D-Daten wurden dann mit Hilfe der Bildverarbeitungsoberfläche XPERT für Windows ausgewertet. Dazu wurde der Abrasionsbereich genau definiert und
20 aus dem abradierten Volumen der mittlere Höhenverlust unterhalb der eingezeichneten Ebene ausgegeben.

25 **II. Beispiele und Vergleichsbeispiele**

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird die Erfindung nachfolgend anhand von mehreren Beispielen näher erläutert.

30 **Nanofüllstoff A:**

Zunächst wurden 150 g Aerosil OX 50 (Degussa AG) in ein Reaktorgefäß gegeben und unter Vakuum und Rühren wurden 220 g Dichlormethan in das Reaktorgefäß eingesaugt. Danach wurde eine Lösung von 7,6 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

(ABCR GmbH & Co. KG), 3,3 g destilliertes Wasser und 12 mg Methacrylsäure in 580 g Dichlormethan ebenfalls in das Gefäß eingesaugt. Nach Beendigung dieses Vorgangs wurde das Lösungsmittelgemisch unter Vakuum abdestilliert und man erhielt ein weißes Pulver.

Nanofüllstoff B:

150 g Aerosil 200 (Degussa AG) wurden in einen 2L-Zweihalskolben eingewogen und mit ca. 1000 g 2-Butanon versetzt. Die zunächst breiige Masse wurde solange mit einem KPG-Rührer gerührt, bis sich eine homogene flüssige Suspension bildete. Dann wurden 95,55 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan mit einem Tropftrichter zugetropft. Die dünnflüssige Suspension wurde insgesamt 48 Stunden gerührt. Anschließend wurde das 2-Butanon langsam an einem Rotationsverdampfer abgezogen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein weißes, lockeres, grobteiliges poröses Pulver zurück, das leicht zerfiel.

20 Harz A:

In 649,7 g einer 1:1-Mischung aus Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat und Triethylenglykol-dimethacrylat wurden 1,97 g Campherchinon, 3,21 g 2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)-benzoat und 65,8 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methyl-phenol gelöst.

Volumenschrumpf nach 24 h: 10,7 %

Nanogefülltes Harz B-1 (Vorstufe von Referenzbeispiel 2-1):

30 In 100 g des Harzes A wurden innerhalb von 2 Stunden mit Hilfe eines Dispermaten insgesamt 96,7 g des Nanofüllstoffs A portionsweise eingearbeitet. Auf diese Weise erhielt man ein leicht opakes, mittelviskoses, gefülltes Harz mit einem Füllgrad von 49,2 % an nanoskaligem Siliziumdioxid. Mit

Hilfe der dynamischen Lichtstreuung sollte vom nanogefüllten Harz B-1 die Korngrößen-verteilung gemessen werden. Dabei trat jedoch das Problem auf, dass in dem Harz sehr große Aggregate und/oder Agglomerate vorlagen (mit einer mittleren Korngröße $d_{50} > 1\mu\text{m}$), die vor bzw. während der Messung separierten und so nicht mitvermessen werden konnten. Daher ist in Abbildung 1 die Korngrößenverteilung nur der Teilchen vom nanogefüllten Harz B-1 abgebildet, die noch vermessen werden konnten.

10

Transparenz: 56,2 %

Volumenschrumpf nach 24h: 5,2 %

15

Figur 1 zeigt die Korngrößenverteilung der nicht separierten Teilchen vom nanogefüllten Harz B-1 (dynamische Lichtstreuung)

Peak 1:

Mittelwert = 75,8 nm; Breite = 12,5 %; Amplitude = 34,5 %

20

Peak 2:

Mittelwert = 212,7 nm; Breite = 11,1 %; Amplitude = 65,5 %

25

Unter Berücksichtigung des relativ hohen Anteils an nicht messbaren aggregierten und/oder agglomerierten Teilchen mit einer Korngröße $d > 1\mu\text{m}$ lässt sich aus der obigen Abbildung folgern, dass nur ein sehr geringer Anteil der Teilchen des nanogefüllten Harzes

B-1 eine Korngröße $d < 100\text{ nm}$ aufweist.

30

Nanogefülltes Harz B-2 (Vorstufe von Referenzbeispiel 2-2):

In 100 g des Harzes A wurden innerhalb einer Stunde mit Hilfe eines Labormischers insgesamt 96,7 g des Nanofüllstoffs A portionsweise eingearbeitet. Auf diese Weise erhielt man ein leicht opakes, mittelviskoses, gefülltes

Harz mit einem Füllgrad von 49,2 % an nanoskaligem Siliziumdioxid.

Bei diesem Harz konnte die Korngrößenverteilung mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung nicht gemessen werden, da

5 mindestens 80 % des Füllstoffs so stark aggregiert und/oder agglomeriert war, dass die entsprechenden Teilchen so groß waren, dass sie separierten und somit nicht vermessen werden konnten.

10 Transparenz: 56,4 %

Volumenschrumpf nach 24h: 5,3 %

Nanogefülltes Harz C (Vorstufe von Erfindungsbeispielen):

In 250 g einer 1:1-Mischung aus Bisphenol-A-

15 diglycidylmethacrylat und Triethylenglykoldimethacrylat

wurden etwa 50 g des Nanofüllstoffs B gegeben und mit Hilfe eines Dispermaten in 90 Minuten bei 1200 U/min eingearbeitet. Dann wurden weitere 40 g des Nanofüllstoffs B hinzuge-

20 schließend über Nacht bei 500 U/min dispergiert. Es wurden insgesamt 225 g des Nanofüllstoffs in Portionen von

30 - 40 g eindispergiert. Anschließend wurden 0,16 Gew.-% Campherchinon, 0,26 Gew.-% 2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)-benzoat und 0,005 Gew.-% 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methyl-

25 phenol in diesem homogenen Gemisch gelöst. Auf diese Weise wurde ein sehr transparentes, mittelviskoses, gefülltes Harz mit einem Füllgrad von 47,2 % an nanoskaligem Siliziumdioxid erhalten.

Im Gegensatz zu den nanogefüllten Harzen B-1 und B-2 trat

30 bei diesem Harz keine Separation auf, so dass in diesem Fall die Korngrößenverteilung aller Teilchen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden konnte (s. Abbildung 2).

Transparenz: 94,5 %

Volumenschrumpf nach 24h: 7,3 %

Figur 2 zeigt eine Korngrößenverteilung vom nanogefüllten
5 Harz C (dynamische Lichtstreuung)

Peak 1:

Mittelwert = 35,2 nm ; Breite = 31,9 %; Amplitude = 77,2 %

Peak 2:

10 Mittelwert = 159,1 nm ; Breite = 17,5 %; Amplitude = 22,8 %

Die obige Abbildung belegt eindeutig, dass mehr als 50 %
der Teilchen des nanogefüllten Harzes C eine Korngröße
d < 100 nm aufweisen.

15

In den folgenden Beispielen 1 - 4 werden Hybrid-Composite
vorgestellt, die nach dem Stand der Technik
(Referenzbeispiele) bzw. gemäß der vorliegenden Erfindung
hergestellt wurden. Anzumerken ist, dass alle 5 Pasten sen-
20 sorisch auf die selbe Konsistenz eingestellt wurden.

Beispiel 1 (Referenz):

In 34,1 g des Harzes A wurden 6,0 g Aerosil R 974 (Degussa
AG) und 130,7 g silanisiertes Barium-Silikatglas mit einer
25 mittleren Korngröße von 1,0 µm eingearbeitet. Anschließend
wurde für ca. 60 Minuten bei ca. 200 mbar entgast. Auf die-
se Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende
Paste erhalten.

30 Zusammensetzung: s. Tabelle 1

Eigenschaften: s. Tabelle 2

Beispiel 2-1 (Referenz):

In 50,0 g des nanogefüllten Harzes B-1 wurden zunächst
35 70,6 g silanisiertes Barium-Silikatglas mit einer mittleren

Korngröße von 1,0 µm eingearbeitet. Die entstandene Paste war jedoch so fest und bröselig, dass noch mit 10,0 g des Harzes A verdünnt wurde. Anschließend wurde für ca. 60 Minuten bei ca. 200 mbar entgast. Auf diese Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende Paste erhalten.

Zusammensetzung: s. Tabelle 1

Eigenschaften: s. Tabelle 2

10 Beispiel 2-2 (Referenz):

In 50,0 g des nanogefüllten Harzes B-2 wurden zunächst 60,8 g silanisieretes Barium-Silikatglas mit einer mittleren Korngröße von 1,0 µm eingearbeitet. Die entstandene Paste war jedoch etwas zu fest und wurde daher noch mit 1,0 g des Harzes A verdünnt. Anschließend wurde für ca. 60 Minuten bei ca. 200 mbar entgast. Auf diese Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende Paste erhalten.

Zusammensetzung: s. Tabelle 1

20 Eigenschaften: s. Tabelle 2

Beispiel 3 (Erfindung):

In 50,1 g des nanogefüllten Harzes C wurden 105,5 g silanisieretes Barium-Silikatglas mit einer mittleren Korngröße von 1,0 µm eingearbeitet. Anschließend wurde für ca. 60 Minuten bei ca. 300 mbar entgast. Auf diese Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende Paste erhalten.

Zusammensetzung: s. Tabelle 1

30 Eigenschaften: s. Tabelle 2

Beispiel 4 (Erfindung):

In 54,1 g des gefüllten Harzes C wurden 6,0 g Aerosil R 974 (Degussa AG) und 95,6 g silanisieretes Barium-Silikatglas mit einer mittleren Korngröße von 1,0 µm eingearbeitet. An-

schließlich wurde für ca. 60 Minuten bei ca. 200 mbar entgast. Auf diese Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende Paste erhalten.

- 5 Zusammensetzung: s. Tabelle 1
Eigenschaften: s. Tabelle 2

Tabelle 1: Prozentuale Zusammensetzung der Hybrid-Composite (Bsp. 1 - 4)

10

	Bsp. 1 (Referenz)	Bsp. 2-1 (Referenz)	Bsp. 2-2 (Referenz)	Bsp. 3 (Erfindung)	Bsp. 4 (Erfindung)
Harz A	20,0 %	7,65 %	0,9 %	—	—
Nanogefülltes Harz B-1	—	38,3 %	—	—	—
Nanogefülltes Harz B-2	—	—	44,7 %	—	—
Nanogefülltes Harz C	—	—	—	32,2 %	34,7 %
Aerosil R 974	3,5 %	—	—	—	3,9 %
Barium- Silikat- glas ($d_{50} =$ 1,0 μm)	76,5 %	54,05 %	54,4 %	67,8 %	61,4 %

	Bsp. 1 (Referenz)	Bsp. 2-1 (Referenz)	Bsp. 2-2 (Referenz)	Bsp. 3 (Erfindung)	Bsp. 4 (Erfindung)
Harz A	20,0 %	27,1 %	23,6 %	17,0 %	18,3 %
Nanofüll- stoff A	—	18,8 %	22,0 %	—	—
Nanofüllstoff B	—	—	—	15,2 %	16,4 %
Aerosil R 974	3,5 %	—	—	—	3,9 %
Barium- Silikat- glas ($d_{50} =$ 1, 0 μm)	76,5 %	54,1 %	54,4 %	67,8 %	61,4 %

Tabelle 2: Physikalische und Mechanische Eigenschaften
der Hybrid-Composite (Bsp. 1 - 4)

	Bsp. 1 (Referenz)	Bsp. 2-1 (Referenz)	Bsp. 2-2 (Referenz)	Bsp. 3 (Erfindung)	Bsp. 4 (Erfindung)
Druckfestigkeit [MPa]	409	431	459	513	493
Volumenschrumpf nach 24h [%]	3,8	4,0	4,4	3,3	3,4
Abrasion [μm]	41	n.b.	n.b.	n.b.	20
Biegefestigkeit [MPa]	126	131	121	129	125
Diametrale Zugfestigkeit [MPa]	53	59	58	57	57
Barcolhärte	82	82	80	85	79
Polymerisationstiefe [mm]	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10
Wasseraufnahme [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$]	29	22	22	20	22

5

In den folgenden Beispielen 5 und 6 werden Mikrofüller-Composite vorgestellt, die nach dem Stand der Technik (Referenzbeispiel) bzw. gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden. Anzumerken ist, dass die beiden Pasten
10 sensorisch auf die selbe Konsistenz eingestellt wurden.

Beispiel 5 (Referenz):

In 40,0 g des Harzes A wurden 14,0 g Aerosil R 974 (Degussa AG) und 86,1 g eines gemahlenden Splitterpolymerisats, das
15 Dodekandiol dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und silanisiertes Aerosil OX 50 enthielt, eingearbeitet. Anschließend wurde für ca. 45 Minuten bei ca. 300 mbar ent-

gast. Auf diese Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende Paste erhalten.

Zusammensetzung: s. Tabelle 3

5 Eigenschaften: s. Tabelle 4

Beispiel 6 (Erfindung):

In 54,0 g des nanogefüllten Harzes C wurden 100,7 g des in Bsp. 5 beschriebenen, gemahlenen Splitterpolymerisats eingearbeitet. Da die entstandene Peste zu fest war, wurde mit 12,4 g des nanogefüllten Harzes C verdünnt. Anschließend wurde für ca. 60 Minuten bei ca. 200 mbar entgast. Auf diese Weise wurde eine feste, modellierbare, lichthärtende Paste erhalten.

15

Zusammensetzung: s. Tabelle 3

Eigenschaften: s. Tabelle 4

20 Tabelle 3: Prozentuale Zusammensetzung der Mikrofüller-Composite (Bsp. 5 - 6)

	Bsp. 5 (Referenz)	Bsp. 6 (Erfindung)
Harz A	28,6 %	—
Nanogefülltes Harz C	—	39,7 %
Aerosil R 974	10,0 %	—
Org. Füllstoff (gemahlenes Präpolymerisat)	61,4 %	60,3 %

	Bsp. 5 (Referenz)	Bsp. 6 (Erfindung)
Harz A	28,6 %	21,0 %
Nanofüllstoff B	—	18,7 %
Aerosil R 974	10,0 %	—

Org. Füllstoff (gemahlenes Präpolymerisat)	61,4 %	60,3 %
---	--------	--------

Tabelle 4: Physikalische und Mechanische Eigenschaften
der Mikrofüller-Composite (Bsp. 5 - 6)

5

	Bsp. 5 (Referenz)	Bsp. 6 (Erfindung)
Druckfestigkeit [MPa]	249	345
Volumenschrumpf nach 24h [%]	3,6	3,0
Abrasion [μm]	64	42
Diametrale Zugfestigkeit [MPa]	36	36
Barcolhärte	59	62
Polymerisationstiefe [mm]	≥ 10	≥ 10
Wasseraufnahme [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$]	23	20

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung der erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzung in Dentalmaterialien zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit, zu einer Verringerung des Polymerisationsschrumpfes und zu einer Verbesserung der Abriebfestigkeit führt.

10

Patentansprüche

- 5 1. Gefülltes und polymerisierbares Dentalmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es enthält:
- a) ein organisches Bindemittel,
- 10 b) einen nanoskaligen Füllstoff, der folgende Merkmale aufweist:
- mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% der Nanopartikel weisen einen
- 15 Teilchendurchmesser von kleiner 200 nm, bevorzugt kleiner als 150 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm auf,
- mindestens 20 Partikelzahl-%, bevorzugt mindestens 30 Partikelzahl-%, bevorzugt mindestens 40 Partikelzahl-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Partikelzahl-% der Nanopartikel sind aggregierte Teilchen,
- 20
- 25 c) wenigstens einen anorganischen und/oder organischen Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem gemahlene Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,2 µm und 50 µm und einem sphärischen Füllstoff mit einer mittleren
- 30 Korngröße zwischen 0,1 µm und 50 µm.
2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% des

organischen Bindemittels a) enthält.

3. Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% des nanoskaligen Füllstoffs b) enthält.
4. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% des anorganischen und/oder organischen Füllstoffs c) enthält.
5. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Füllstoff organisch oberflächenodifiziert ist.
6. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich pyrogene und/oder nassgefällte Kieselsäuren zur Einstellung der Viskosität enthält.
7. Dentalmaterial gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% der pyrogene und/oder nassgefällte Kieselsäuren zur Einstellung der Viskosität enthält.
8. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Bindemittel a) eine Verbindung oder eine Mischung mehrerer Verbindungen ist, die radikalisch und/oder kationisch und/oder anionisch polymerisierbare Gruppen und/oder Gruppen, die eine Aushärtung über eine Kondensations-, Additions- und/oder Säure-Base-Reaktion erlauben, ent-

hält.

9. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Füllstoff
- 5 b) ein Metall-, Halbmetall- oder Mischmetalloxid, -Silikat, -Nitrid, -Sulfat, -Titanat, -Zirkonat, -Stannat, -Wolframat oder eine Mischung aus diesen Verbindungen ist.
- 10 10. Dentalmaterial gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Füllstoff b) Siliziumdioxid ist.
11. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff c) ein sphärischer Füllstoff, Quarzpulver, Glaspulver, Glaskeramikpulver oder eine Mischung aus diesen Pulvern ist.
- 15 12. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische und/oder organische Füllstoff c) ein gefülltes oder ungefülltes Splitterpolymerisat und/oder Perlpolymerisat ist.
- 20 13. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische und/oder organische Füllstoff c) oberflächenmodifiziert ist und funktionelle Gruppen auf seiner Oberfläche besitzt, die mit dem organischen Bindemittel a) chemisch reagieren können oder eine hohe Affinität zu dem organischen Bindemittel a) haben.
- 25 30 14. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Initiator bzw. mehrere Initiatoren und optional einen Coini-

tiator bzw. mehrere Coinitiatoren enthält.

15. Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es röntgenopak ist.

5

16. Verwendung des Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Material für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde wie z. B. als Zahnfüllungsmaterial, Stumpfaufbaumaterial, Material für provisorische Kronen und Brücken, Zahnzement, Adhäsiv, Material für künstliche Zähne, Verblendmaterial, Versiegelungsmaterial und Dentallack.

10

17. Verfahren zur Herstellung von Dentalmaterialien, mit den Schritten:

15

a) zur Verfügung stellen von:

a1) einem organischem Bindemittel,

20

a2) einem wenigstens teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff,

25

a3) einem Mittel zur organischen Oberflächenmodifikation des Füllstoffs a2),

30

a4) wenigstens einem anorganischen und/oder organischen Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem gemahlenden Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,2 µm und 50 µm und einem sphärischen Füllstoff mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,1 µm und 50 µm;

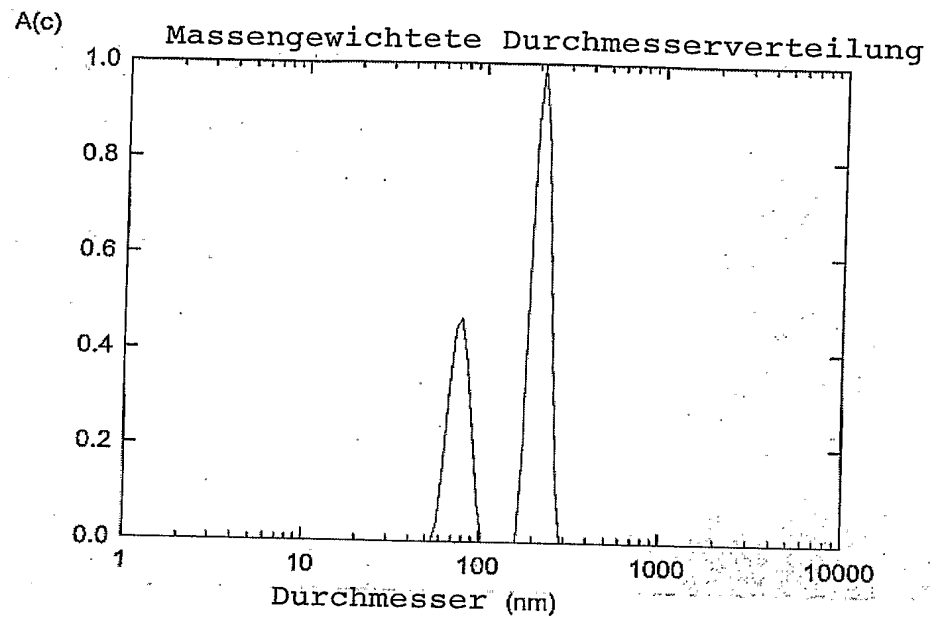
35

- b) Durchführung einer organischen Oberflächenmodifikation des Füllstoffs a2) mit dem Mittel a3);
- 5 c) Einarbeiten des oberflächenmodifizierten nanoskaligen Füllstoffs in das organische Bindemittel bis wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% des nanoskaligen Füllstoffs einen Teilchendurchmesser von weniger als 200 nm, bevorzugt kleiner als 150 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm aufweisen;
- 10 d) Einarbeiten des Füllstoffs a4) in das organische Bindemittel;
- 15 wobei die Schritte c) und d) in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig durchgeführt werden können und wobei Schritt b) vor oder gleichzeitig mit den Schritten c) und/oder d) durchgeführt wird.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Füllstoffe a2) direkt im organischen Bindemittel durchgeführt wird.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) zusätzliche mechanische Energie eingebracht wird, bevorzugt durch einen Hochgeschwindigkeitsrührer, einen Dissolver, eine Perlmühle oder einen Mischer.
- 30 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Bindemittel a1) eine Verbindung oder eine Mischung mehrerer Verbindungen ist, die radikalisch und/oder kationisch und/oder
- 35

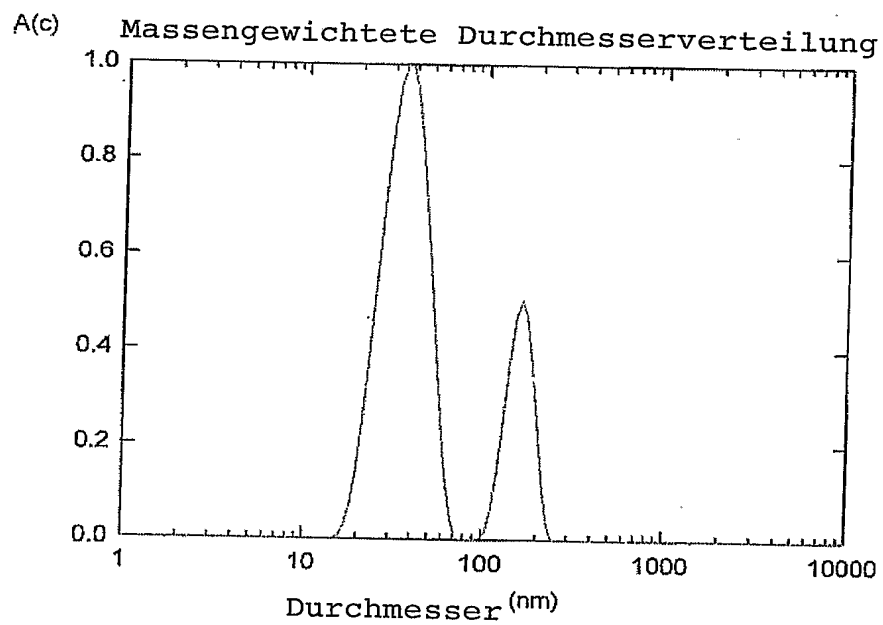
anionisch polymerisierbare Gruppen und/oder Gruppen, die eine Aushärtung über eine Kondensations-, Additions und/oder Säure-Base-Reaktion erlauben, enthält.

- 5 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Füllstoff a2) ein Metall-, Halbmetall- oder Mischmetalloxid, -Silikat, -Nitrid, -Sulfat, -Titanat, -Zirkonat, -Stannat, -Wolframat oder eine Mischung aus diesen Verbindungen
10 ist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Füllstoff a2) Siliziumdioxid ist.
- 15 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass bei der organischen Oberflächenmodifizierung Gruppen auf die Oberfläche der nanoskaligen Füllstoffe a2) eingeführt werden, die mit dem organischen Bindemittel a1) chemisch reagieren können
20 oder eine hohe Affinität zu dem organischen Bindemittel haben.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das zur organischen Oberflächenmodifizierung eingesetzte Mittel ein Silan, Chlorsilan, Silazan, Titanat, Zirkonat und/oder Wolframat
25 ist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische und/oder organische Füllstoff a4) ein sphärischer Füllstoff, Quarzpulver, Glaspulver, Glaskeramikpulver oder eine Mischung aus diesen Pulvern ist.
30

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische und/oder organische Füllstoff a4) ein gefülltes oder ungefülltes Splitterpolymerisat und/oder Perlpolymerisat ist.
- 5
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische und/oder organische Füllstoff a4) organisch oberflächenmodifiziert ist und damit funktionelle Gruppen auf seiner Oberfläche besitzt, die mit dem organischen Bindemittel a1) chemisch reagieren können oder eine hohe Affinität zu dem organischen Bindemittel haben.
- 10



Figur 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr — I Application No
PC1/EP2005/002196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/092022 A (KERR CORP) 21 November 2002 (2002-11-21) cited in the application page 7 - page 8 example 1 claims 1-15	1-27
X	US 6 121 344 A (KOBASHIGAWA ALVIN I ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) column 5, line 28 - column 9, line 11 table 3	1-27
X	EP 1 149 573 A (SHOFU KK) 31 October 2001 (2001-10-31) paragraphs '0034!, '0036!, '0037! examples 1-3 claims 1-5	1-27
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2005

Date of mailing of the international search report

06/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paloniemi Legland, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002196

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 530 926 A (KANEBO LTD ; MITSUBISHI CHEM IND (JP)) 10 March 1993 (1993-03-10) page 5, line 5 - line 55 claims 1-9 -----	1-27
X	DE 100 42 050 A (DEGUSSA ; KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 14 March 2002 (2002-03-14) the whole document -----	1-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 194674 A (SAN MEDICAL KK), 29 July 1997 (1997-07-29) abstract -----	1-4, 9, 16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 10, 31 October 1996 (1996-10-31) & JP 08 143747 A (SAN MEDICAL KK), 4 June 1996 (1996-06-04) abstract -----	1-4, 6-10, 16
X	EP 0 648 484 A (HERAEUS KULZER GMBH) 19 April 1995 (1995-04-19) examples 1,2 claims 1-30 -----	1-27
X	DE 196 17 931 A (IVOCLAR AG) 6 November 1997 (1997-11-06) the whole document -----	1-27

Box II.1

Although claim 16 relates to a method for treatment of the human or animal body (EPC Article 52(4)), the search was carried out and was based on the stated effects of the compound or composition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/EP2005/002196

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02092022	A	21-11-2002	US 2002193462 A1 EP 1387658 A2 WO 02092022 A2 US 2003032693 A1	19-12-2002 11-02-2004 21-11-2002 13-02-2003
US 6121344	A	19-09-2000	AU 4206999 A BR 9906530 A CN 1112909 C DE 69921943 D1 EP 1005318 A1 JP 2002518309 T WO 9965453 A1 US 6300390 B1	05-01-2000 18-07-2000 02-07-2003 23-12-2004 07-06-2000 25-06-2002 23-12-1999 09-10-2001
EP 1149573	A	31-10-2001	JP 2001302429 A EP 1149573 A2 US 2002022677 A1	31-10-2001 31-10-2001 21-02-2002
EP 0530926	A	10-03-1993	JP 2732968 B2 JP 5058837 A CA 2077734 A1 DE 69210144 D1 DE 69210144 T2 EP 0530926 A1 US 5350782 A	30-03-1998 09-03-1993 07-03-1993 30-05-1996 28-11-1996 10-03-1993 27-09-1994
DE 10042050	A	14-03-2002	DE 10042050 A1 BR 0103709 A EP 1181924 A2 JP 2002087919 A US 2002045149 A1	14-03-2002 09-04-2002 27-02-2002 27-03-2002 18-04-2002
JP 09194674	A	29-07-1997	JP 3495171 B2	09-02-2004
JP 08143747	A	04-06-1996	NONE	
EP 0648484	A	19-04-1995	DE 4334211 A1 DE 59407273 D1 EP 0648484 A1 JP 7173410 A US 5707440 A	13-04-1995 17-12-1998 19-04-1995 11-07-1995 13-01-1998
DE 19617931	A	06-11-1997	DE 19617931 A1 AT 219350 T CA 2202732 A1 DE 29624496 U1 DE 59707542 D1 EP 0803240 A2 JP 3012213 B2 JP 10036213 A US 5936006 A	06-11-1997 15-07-2002 26-10-1997 03-06-2004 25-07-2002 29-10-1997 21-02-2000 10-02-1998 10-08-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K6/083

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/092022 A (KERR CORP) 21. November 2002 (2002-11-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 7 - Seite 8 Beispiel 1 Ansprüche 1-15	1-27
X	US 6 121 344 A (KOBASHIGAWA ALVIN I ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Spalte 5, Zeile 28 - Spalte 9, Zeile 11 Tabelle 3	1-27
X	EP 1 149 573 A (SHOFU KK) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) Absätze '0034!', '0036!', '0037! Beispiele 1-3 Ansprüche 1-5	1-27
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paloniemi Legland, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 530 926 A (KANEBO LTD ; MITSUBISHI CHEM IND (JP)) 10. März 1993 (1993-03-10) Seite 5, Zeile 5 - Zeile 55 Ansprüche 1-9 -----	1-27
X	DE 100 42 050 A (DEGUSSA ; KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 14. März 2002 (2002-03-14) das ganze Dokument -----	1-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) & JP 09 194674 A (SAN MEDICAL KK), 29. Juli 1997 (1997-07-29) Zusammenfassung -----	1-4, 9, 16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 10, 31. Oktober 1996 (1996-10-31) & JP 08 143747 A (SAN MEDICAL KK), 4. Juni 1996 (1996-06-04) Zusammenfassung -----	1-4, 6-10, 16
X	EP 0 648 484 A (HERAEUS KULZER GMBH) 19. April 1995 (1995-04-19) Beispiele 1,2 Ansprüche 1-30 -----	1-27
X	DE 196 17 931 A (IVOCLAR AG) 6. November 1997 (1997-11-06) das ganze Dokument -----	1-27

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☒ Ansprüche Nr. —
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Obwohl der Anspruch 16 sich auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen/tierischen Körpers bezieht (Artikel 52(4) EPÜ), wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Verbindung/Zusammensetzung.
2. ☐ Ansprüche Nr. —
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr. —
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. —
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: —

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. als Aktenzeichen
PCT/EP 2005/002196

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02092022 A	21-11-2002	US 2002193462 A1 EP 1387658 A2 WO 02092022 A2 US 2003032693 A1	19-12-2002 11-02-2004 21-11-2002 13-02-2003
US 6121344 A	19-09-2000	AU 4206999 A BR 9906530 A CN 1112909 C DE 69921943 D1 EP 1005318 A1 JP 2002518309 T WO 9965453 A1 US 6300390 B1	05-01-2000 18-07-2000 02-07-2003 23-12-2004 07-06-2000 25-06-2002 23-12-1999 09-10-2001
EP 1149573 A	31-10-2001	JP 2001302429 A EP 1149573 A2 US 2002022677 A1	31-10-2001 31-10-2001 21-02-2002
EP 0530926 A	10-03-1993	JP 2732968 B2 JP 5058837 A CA 2077734 A1 DE 69210144 D1 DE 69210144 T2 EP 0530926 A1 US 5350782 A	30-03-1998 09-03-1993 07-03-1993 30-05-1996 28-11-1996 10-03-1993 27-09-1994
DE 10042050 A	14-03-2002	DE 10042050 A1 BR 0103709 A EP 1181924 A2 JP 2002087919 A US 2002045149 A1	14-03-2002 09-04-2002 27-02-2002 27-03-2002 18-04-2002
JP 09194674 A	29-07-1997	JP 3495171 B2	09-02-2004
JP 08143747 A	04-06-1996	KEINE	
EP 0648484 A	19-04-1995	DE 4334211 A1 DE 59407273 D1 EP 0648484 A1 JP 7173410 A US 5707440 A	13-04-1995 17-12-1998 19-04-1995 11-07-1995 13-01-1998
DE 19617931 A	06-11-1997	DE 19617931 A1 AT 219350 T CA 2202732 A1 DE 29624496 U1 DE 59707542 D1 EP 0803240 A2 JP 3012213 B2 JP 10036213 A US 5936006 A	06-11-1997 15-07-2002 26-10-1997 03-06-2004 25-07-2002 29-10-1997 21-02-2000 10-02-1998 10-08-1999